



Title	First-Principles Study of Palladium-Based Catalysts for Molecule-Surface Reactions
Author(s)	Chantaramolee, Bhume
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/73554
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (CHANTARAMOLEE BHUME)	
Title	First-Principles Study of Palladium-Based Catalysts for Molecule-Surface Reactions (分子-表面反応のパラジウム系触媒に関する理論的研究)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>This thesis explored the Pd-based catalysts for gas-surface reactions through the first-principles approach based on density functional theory (DFT). We showed how to tune the adsorption energies of specific atoms/molecules and the reactions, and/or provided the insights of such physical phenomena at the atomic level. We explored two categories of materials compositions. The first category is the Pd alloyed with inert transition metals of Ag and Au, which has the application of protection against specific chemical species. The second kind is the Pd alloyed with similar electronic structure element of Pt, where we study the change of the preference of surface compositions induced by the reaction, which contributes to the understanding of the interplay between the stability of the catalyst and the ongoing electrochemical reaction.</p> <p>For the first category, we demonstrated that alloying Pd(111) with the inert transition metals of Ag could suppress the nitrogen atom and NH binding energies on the surface, while at the same time almost retain the hydrogen atom binding energy. Similarly, NH formation reaction where hydrogen atom moves over a silver atom along the reaction path has increased activation barrier. Extending our study from the flat surface of (111) facet, we investigated the CO adsorption missing-row reconstructed surface of (110)-(1×2) of Pd, Au, and Pd₃Au. We found that, as we move Pd atom on the surface from the ridge to the trough site, the CO adsorption on Pd is progressively weaker. At the optimal deposited site of Pd atom, the Pd₃Au surface has almost the same inert property of pure Au surface. In other words, we demonstrated that the surface corrugation provides extra protection against CO adsorption. As an example, these findings have the potential to be used for membrane for hydrogen separation.</p> <p>For the second category, we studied the interplay between ongoing reaction and the surface compositions of the catalyst. In particular, we investigated the preference of surface compositions during the oxygen reduction reaction (ORR) on the Pt_{ML}/Pd(111). The clean Pt-Pd/Pd(111) has a moderate tendency for Pd to segregated, which is qualitatively agree with the experiments that this surface is stable at room temperature. On the other hand, the surface under ORR at the high electrode potential regime showed the change in surface compositions from Pt:Pd = 100:0 to Pt:Pd ≈ 60:40 in the experiment. The common species of ORR at high electrode potential regime, the adsorbed O and OH species, showed different preference surface compositions, in which the former's preference is closer to the experimentally observed composition. Through the atomistic thermodynamics with inclusion of the electrode potential, we explained the preference of O-induced segregation over OH-induced segregation, which shows that there must be an accumulation of adsorbed oxygen at the high electrode potential regime. Furthermore, the binding of the oxygen on the surface also weakened the nearby Pt-Pt bond, which allows surface atoms to be easier to desorb, which contributes to the surface segregation phenomena. The study contributes to the understanding of the durability of the catalysts in the field of electrocatalysis.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (CHANTARAMOLEE BHUME)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主 査 (准教授)	DIÑO WILSON AGERICO
	副 査 (教授)	森川良忠
	副 査 (教授)	小口多美夫
	副 査 (教授)	森伸也
	副 査 (教授)	岡田美智雄
	副 査 (招へい教授)	笠井秀明 (国際交流推進センター)

論文審査の結果の要旨

本論文は、原子スケールでの表面組成・構造マニピュレーションの観点から、Pd 合金表面上の触媒反応を第一原理計算から解析したものである。著者は、表面組成・構造と反応エネルギーダイアグラムの関係に着目し、物性検討および反応機構解明への示唆を与えている。特に、Ag と Au のような不活性な遷移金属元素を組成にもつ Pd 合金表面では、特定の吸着子との結合エネルギーが大きく減少することを明らかにし、選択的な吸着抑制が可能であることを示している。逆に吸着子が表面に与える影響として、既報の実験で知られていた、酸素還元反応 (ORR) によって誘起される Pd-Pt 合金触媒の表面偏析を論じ、その具体的な表面組成・構造変化を理論計算から新規に予言している。

第一章では、Pd の水素透過能が NH 吸着によって劣化することを背景に、Pd 合金表面の組成と反応選択性との関係を調べている。シミュレーション結果から、Pd (111) 表面に Ag を固溶することにより、N および NH の吸着が抑制され、その一方 H 吸着については限定的な変化にとどまることを示している。また、Ag 固溶によって、表面上での H 拡散による NH 形成の活性化障壁が上昇する効果を明らかにし、合金表面組成制御の重要性を指摘している。

第二章では、Pd の水素透過能が CO 吸着によって劣化することを背景に、Pd 合金表面の構造と反応選択性との関係を調べている。シミュレーション結果から、Pd (110) $-(1\times 2)$ 再構成表面に Au を固溶した系について、CO- Pd 結合エネルギーに顕著な表面サイト依存性があることを明らかにしている。Ridge site から trough site へと移行すると共に、CO- Pd 結合エネルギーは段階的に低くなり、特に trough site 上では、純 Au 表面とほぼ同様に不活性となることを見出し、合金表面構造制御の重要性を指摘している。

第三章では、Pt 被覆 Pd 表面上での ORR が Pd の表面偏析を誘起することを背景に、反応環境下での表面組成のエネルギー安定性を調べている。シミュレーション結果から、PtPd (111) 表面は、OH の吸着によって Pt: Pd \approx 0: 100 の最表面組成が安定となり、O の吸着によって Pt: Pd \approx 50: 50 の最表面組成が安定となることを示している。特に、O 吸着系の結果は、既報の実験である Pt: Pd = 60: 40 の表面組成に近似した値を示している。さらに、O 吸着が表面での Pt-Pt 結合を弱くする効果を見出し、表面 Pt 原子の移動が容易になる可能性を指摘しており、吸着子-表面間相互作用を原子レベルで理解する重要性を指摘している。

以上のように、本論文は Pd をはじめとする合金触媒材料について、表面組成・構造を原子スケールでマニピュレートすることの有効性に理論的根拠を与え、材料の高機能化に向けた応用・開発研究における基礎的知見を提供するものである。本論文は原子スケールの表面物性検討を量子力学の第一原理に基づいて行ったものであり、その成果は、Pd 合金触媒の設計に価値のある洞察を与えるだけでなく、応用物理学、物性物理学、表面科学などの学術分野に広く示唆を与える新規性の高い研究である。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。